

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Juergen SCHUBERT, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: EFFICIENT MATTING AGENTS BASED ON PRECIPITATED SILICAS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Germany	102 41 273.1	September 6, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618  
**Frederick D. Vastine**  
**Registration No. 27,013**  
Harris A. Pitlick  
Registration No. 38,779

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

102 41 273.1

**Anmeldetag:**

6. September 2002

**Anmelder/Inhaber:**

Degussa AG, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:**

Effiziente Mattierungsmittel basierend auf Fällungs-  
kieselsäuren

**IPC:**

C 01 B, C 09 C, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Februar 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Hoiß

**Effiziente Mattierungsmittel basierend auf Fällungskieselsäuren**

Die vorliegende Erfindung betrifft effiziente Mattierungsmittel auf Basis von Fällungskieselsäuren, deren Herstellung und deren Verwendung in Farben und Lacken.

5

Fällungskieselsäuren werden schon seit langem als Mattierungsmittel in Lacken eingesetzt. Die Mattierungseigenschaften dieser Verbindungen beruhen auf einer dispersen Lichtreflektion an der durch Kieselsäurepartikel aufgerauten Lackoberfläche. Die Effizienz von Mattierungsmitteln wird daher durch den Reflektionswert bei verschiedenen Beobachtungswinkeln (in der

10

Regel 60° und 85°) sowie die für eine ausreichende Mattierung nötige Einwaage bestimmt. Die so behandelten Oberflächen sollen zwar einen matten, seidigen Glanz aufweisen, ohne jedoch rau zu wirken. Die Rauigkeit einer Oberfläche kann z. B. über den mittleren Rauwert  $R_a$ , die Rautiefe  $R_z$  bestimmt werden. Die Anforderungen an Mattierungsmittel, die nötigen Messmethoden sowie allgemeine Informationen finden sich z. B. in der Schriftenreihe

15

Pigmente, Nr. 21 (2002) der Degussa AG.

Die Mattierung einer Lackoberfläche ist selbstverständlich auch von der Menge des eingesetzten Mattierungsmittels abhängig. Da Fällungskieselsäuren neben einer mattierenden Wirkung auch eine Viskositätserhöhung des Lacks verursachen, ist eine Erhöhung des Kieselsäurenanteils in einem Lack nur in gewissen Grenzen möglich.

20

Es bestand daher die Aufgabe, Kieselsäuren zu finden, die bei einem gleichen Massenanteil wie die bekannten Kieselsäuren eine verbesserte Mattierungswirkung besitzen.

25

Überraschender Weise wurde gefunden, dass Kieselsäuren die eine hohe DBP-Aufnahme besitzen, sehr effiziente Mattierungsmittel darstellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Fällungskieselsäuren, gekennzeichnet durch

BET 350 – 550 m<sup>2</sup>/g

30 DBP-Zahl 320 – 400 g/100 g

d<sub>50</sub> 5 – 15 µm und

Stampfdichte 20 – 90 g/l.

Neben den unbehandelten, hydrophilen Kieselsäuren ist auch die Verwendung von mit Wachs belegten Kieselsäuren als Mattierungsmittel bekannt. Mit einer solchen Wachsbehandlung wird das Sedimentationsverhalten der Fällungskieselsäuren deutlich verbessert.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wachsbeschichtete Fällungskieselsäuren, gekennzeichnet durch

BET	350 – 550 m <sup>2</sup> /g
DBP-Zahl	320 – 400 g/100 g
d <sub>50</sub>	5 – 15 µm
Stampfdichte	20 – 90 g/l
Kohlenstoffgehalt	2 – 18 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren weisen bevorzugt DBP-Zahlen von 350 bis 380 g/100 g, einen d<sub>50</sub>-Wert von 7 bis 11 bzw. 8 bis 12, bevorzugt 8 bis 9,5 und eine  
15 Stampfdichte von 50 bis 80 g/l, bevorzugt 60 bis 70 g/l auf.

Die Stampfdichte wird gemäß ISO 787-11 direkt nach der Vermahlung der Kieselsäure bestimmt. Die DBP-Aufnahme wird gemäß DIN 53601, ebenfalls direkt nach der Vermahlung bestimmt. Analoges gilt für die Messung der BET-Oberfläche gemäß ISO 5794-1 Anhang D.

20

Die d<sub>10</sub>-, d<sub>50</sub>- und d<sub>90</sub>-Werte werden durch Laserbeugung an einem Coulter LS-230 bestimmt.

Für eine gleichmäßige Mattierungswirkung ist eine möglichst enge Teilchengrößenverteilung anzustreben. Die Teilchengrößenverteilung kann z. B. durch Messungen der d<sub>10</sub>, d<sub>50</sub> und d<sub>90</sub>-  
25 Werte in einfacher Weise bestimmt werden. Erfindungsgemäß unbehandelte oder wachsbeschichtete Fällungskieselsäuren weisen daher eine Teilchengrößenverteilung (Span), definiert über den Quotienten (d<sub>90</sub> – d<sub>10</sub>) : d<sub>50</sub> zwischen 0,90 bis 1,5, bevorzugt 1,0 bis 1,2 auf.

Eine quantitative Erfassung des Mattierungsgrades von Lackfilmoberflächen wird häufig durch  
30 Messung der Reflektionswerte bei bestimmten Glanzwinkeln bestimmt. In der Praxis haben sich Messungen bei einem Glanzwinkel von 60° und 85° bewährt, die in Anlehnung an DIN 67530, ISO 2813 oder TM 523-78 gemäß der im folgenden aufgeführten Vorschrift zur

Bestimmung des Glanzwertes an einem Standard-Einbrenndecklack durchgeführt werden. Unbehandelte oder wachsbeschichtete erfindungsgemäße Fällungskieselsäuren weisen bevorzugt Glanzwerte bei einem Winkel von  $60^\circ$  von 15 bis 25 und bei einem Winkel von  $85^\circ$  von 30 bis 70 auf. Die Differenz zwischen  $85^\circ$  Reflektometerwert und  $60^\circ$  Reflektometerwert wird  
5 auch als Sheen bezeichnet und erlaubt eine Aussage über die Mattierungswirkung einer Oberfläche bei verschiedenen Beobachtungswinkeln. Ein niedrigerer Sheen bedeutet, dass unter allen Betrachtungswinkeln einer Oberfläche diese matt erscheint.

Die erfindungsgemäße Kieselsäure weist im Vergleich zu kommerziellen Mattierungsmitteln  
10 einen besonders niedrigen Glanzwert in allen Beobachtungswinkeln auf. Dies bedeutet, dass zum Erreichen einer bestimmten Mattierungswirkung weniger Material als bei konventionellen Mattierungsmitteln benötigt wird oder bei gleicher Menge eine verbesserte Wirkung erzielt wird.

15 Zur Herstellung von unbehandelten, erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren kann z. B. DE 100 58 616 zurückgegriffen werden. Hier sind Fällungskieselsäuren offenbart, die im trockenen, unvermahlenden Zustand eine DBP-Adsorption von 380 bis 420 g/100 g aufweisen. Die Herstellung dieser Kieselsäuren erfolgt, dass man unter Rühren und Scheren in eine auf 35 bis  $45^\circ\text{C}$  erwärmte Vorlage aus Wasser

- 20 a) innerhalb von mindestens 100 Minuten gleichzeitig Wasser und Schwefelsäure unter Aufrechterhaltung von pH 6-7 gibt, wobei die Zugabe für 60 – 120 Minuten unterbrochen wird und sich nach beendeter Zugabe eine Feststoffkonzentration von 36 – 42 g/l einstellt  
b) den Feststoff abfiltriert und den Filterkuchen auswäscht und  
c) den Feststoff einer Kurzzeit-Trocknung unterwirft.

25

Bevorzugt wird eine solche Fällungskieselsäure einer Kurzzeittrocknung unterworfen, in dem der Filterkuchen auf einen Feststoffgehalt von weniger als 18 Gew.-% verflüssigt und diese Suspension anschließend sprühgetrocknet wird. Es ist auch möglich, den Filterkuchen mittels eines Spin-Flash-Trockners ggf. mit anschließender Einstellung des pH auf 7 bis 8 durch  
30 Ammoniakgas zu trocknen.

Die so erhaltene Fällungskieselsäure kann entweder direkt vermahlen oder zunächst einer Belegung mit Wachs unterworfen werden.

Die Wachsbeschichtung der erfindungsgemäßen Kieselsäure kann z. B. gemäß EP 1 182 233 durchgeführt werden. Hier werden Fällungskieselsäuren mit z. B. Polyethylenwachsen, Fischer-Tropsch-Wachsen oder Wachsen auf Silikonbasis durch eine Wärmebehandlung der Kieselsäuren mit dem Wachs bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzbereichs und unterhalb der Zersetzungstemperatur des Wachses an Luft durchgeführt. Es ist möglich, die Belegung der Kieselsäure mit dem Wachs gleichzeitig mit der Vermahlung durchzuführen; in jedem Fall hat sich die Belegung mit 2 bis 15, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% Wachs bewährt. Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren sollten einen Kohlenstoffgehalt von 2 bis 18 Gew.%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt einen Kohlenstoffgehalt von 3 bis 6 Gew.-% aufweisen.

15 Zur Vermahlung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren können handelsübliche Mühlen wie z. B. eine Prallsichtermühle (von 50 ZPS, Firma: Hosokawa-Alpine) verwendet werden.

Neben der genannten Wachsimprägnierung von Kieselsäure sind noch andere Verfahren zu diesem Zweck bekannt und können z. B. in DE 1 006 100, DE 15 92 865 oder EP 0 922 691 nachgelesen werden. Hier werden Wachssuspensionen, ggf. unter Vermittlung eines Dispergators mit einer Kieselsäurensuspension umgesetzt. Die so erhaltene mit Wachs imprägnierte oder belegte Kieselsäure muss anschließend getrocknet und ggf. neu gesichtet werden.

25 Die erfindungsgemäßen unbehandelten oder mit Wachs imprägnierten Fällungskieselsäuren können als Mattierungsmittel in Farben oder Lacken verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern jedoch nicht den Schutzzumfang, wie in den Patentansprüchen dargelegt, beschränken:



**Beispiele**

Es wurde eine Fällungskieselsäure gemäß DE 10 058 616, Beispiel 1 bis 6 mit den physikalisch-chemischen Daten

pH	2, 6,
5 DBP	389 g/100 g,
Stampfdichte	154 g/l und
BET-Oberfläche	454 m <sup>2</sup> /g

hergestellt und auf einer 50 ZPS Mühle zu verschiedenen Korngrößen vermahlen. Als Referenz dient Acematt HK 450.

Die Differenzwerte des Glanz 60° und 85° zu HK 450 zeigen eine deutlich verbesserte Mattierungswirkung bei gleicher eingesetzter Menge.

Beispiel	1	2	3	4	5	Acematt HK 450
<b>nach Trocknung</b>						
BET [g/m <sup>2</sup> ]	501	458	484	476	472	450
DBP [g/100 g]	383	366	387	412	400	341
<b>nach Vermahlung</b>						
d50[μm]	9.5	9.3	10.1	10.1	10.6	10.2
Span	0.97	0.95	0.99	1.07	1.21	1.10
DBP [g/100 g]	361	333	359	358	352	314
Stampfdichte [g/l]	56	60	57	58	59	90
<b>Lackprüfung</b>						
Einwaage [g]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Grindometerwert [μm]	30	29	30	30	30	35
Glanz 60°	18.8	20.0	17.0	18.1	18.2	21.3
Glanz 85°	56.6	59.3	51.7	54.3	55.1	55.1
Sheen	37.8	39.3	34.7	36.2	36.9	33.8
Diff. Glanz 60° zu HK 450 Std.	-2.5	-1.3	-4.3	-3.2	-3.1	
Diff. Glanz 85° zu HK 450 Std.	1.5	4.2	-3.4	-0.8	0.0	
Einwaage [g]	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5

Beispiel	1	2	3	4	5	Acematt HK 450
Grindometerwert [ $\mu\text{m}$ ]	32	31	32	32	32	34
Glanz 60°	11.7	14.8	12.0	10.7	11.9	15.6
Glanz 85°	25.4	37.3	26.6	22.9	26.3	43.6
Sheen	13.7	22.5	14.6	12.2	14.4	28.0
Diff. Glanz 60° zu HK 450	-3.9	-0.8	-3.6	-4.9	-3.7	
Diff. Glanz 85° zu HK.	-18.2	-6.3	-17.0	-20.7	-17.3	

Die beschriebenen lacktechnischen Untersuchungen wurden im Standardprüflack „Schwarzlack“ Duplex D1326, Fa. Herberts, Österreich, wie folgt durchgeführt.

#### 5 Allgemeine Vorschrift zur Bestimmung der Glanzwerte

##### **Herstellung des Mattlackes**

100 g Lack DUPLEX D 1326 (Rezepturnummer L 87992, Fa. DuPont, Herberts Austria GmbH) werden in einen 350 ml Polyethylenbecher eingewogen und 20 g Verdünnung V 0003 (Fa. DuPont, Herberts Austria GmbH) zugewogen. Anschließend wird geforderte Menge Mattierungsmittel auf 10 mg genau eingewogen und sorgfältig mit einem Spatel in den verdünnten Prüflack eingearbeitet. Im Anschluss daran wird mit einem Flügelrührer Ø 43 mm 10 min bei 2000 U/min dispergiert, wobei der PE-Becher zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten abgedeckt ist. Nach Einarbeitung des Mattierungsmittels wird der mattierte Lack im verschlossenen Becher zum Entlüften 30 min stehen gelassen. Es ist dabei zu beachten, dass der Standard (HK 450) zeitnah mit den zu untersuchenden Proben dispergiert wird (Maximale Zeitdifferenz 3 Stunden).

##### **Prüfung und Verarbeitung des Mattlackes**

20 Nach der erfolgten Entlüftung wird der Lack mit einem motorischen Aufziehgerät (Erichsen Coatmaster 509 MC) bei einer Geschwindigkeit von 25 mm/s mit einem Vierkantrakel mit Spalthöhe 120  $\mu\text{m}$  auf gereinigte Glasscheiben 130 x 90 x 3 mm appliziert. Von jeder dispergierten Probe sind 2 Glasscheiben zu beschichten. Bei jedem Einbrennvorgang sind diese



Musterschreiben gegen 2 Scheiben des Standards zu prüfen. Die maximale Belegung einer Horde beträgt 10 Musterscheiben + 2 Standards.

Der applizierte Lack wird im Rahmen der festgelegten Ablüftbedingungen abgelüftet:

- 5 Temperatur: 20 °C bis 25 °C
- relative Luftfeuchte: 40 % bis 60 %
- Ablüftzeit: 10 min bis 20 min

Anschließend wird der Lack in einem Umluft-Lacktrockenschrank 20 min bei 150 °C eingebrannt.

Die Reflektometerwerte werden nach dem Auskühlen der Glasscheiben (ca. 30 min) am BYK Haze Gloss gemessen. Der Reflektometerwert wird aus dem Mittelwert der Doppelbestimmung gebildet.

- 13 Treten bei der Doppelbestimmung Differenzen  $> 2$  Glanzpunkten auf, so ist die Doppelbestimmung mittels einer neu zu dispergierenden Probe gegen Standard zu wiederholen.

**Patentansprüche:**

1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch

BET	350 – 550 m <sup>2</sup> /g
DBP-Zahl	320 – 400 g/100 g
d <sub>50</sub>	5 – 15 µm
Stampfdichte	20 – 90 g/l.

2. Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Teilchengrößenverteilung

$$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

zwischen 0,90 und 1,5 liegt.

3. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Glanzwinkel

60°      15 – 25      und

85°      50 – 70

betragen.

4. Verwendung der Fällungskieselsäure nach Anspruch 1 bis 3 als Mattierungsmittel in Lacken.

5. Wachsbeschichtete Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch

BET	350 – 550 m <sup>2</sup> /g
DBP-Zahl	320 – 400 g/100 g
d <sub>50</sub>	5 – 15 µm
Stampfdichte	20 – 90 g/l      und
Kohlenstoffgehalt	2 – 18 Gew.-%.

6. Wachsbeschichtete Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Teilchengrößenverteilung

$$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

5

zwischen 0,90 und 1,5 liegt.

7. Wachsbeschichtete Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 5 oder 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Glanzwinkel  
60°      15 – 25    und  
85°      50 – 70  
betragen.

15 8. Verwendung der nachbeschichteten Fällungskieselsäure gemäß der Ansprüche 5 bis 7 als  
Mattierungsmittel in Lacken.

**Zusammenfassung:**

Die vorliegende Erfindung betrifft hocheffiziente Mattierungsmittel auf Basis von Fällungs-  
kieselsäuren, deren Herstellung und deren Verwendung in Farben und Lacken.